

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-174995

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 3/12			B 4 1 M 3/12	
1/34			1/34	
5/00			5/00	A
5/38		7456-3K	B 4 4 C 1/17	K
B 4 4 C 1/17			B 4 1 M 5/26	1 0 1 H
審査請求 未請求 請求項の数35 O L (全 15 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-41132

(22) 出願日 平成8年(1996)2月28日

(31) 優先権主張番号 特願平7-40267

(32) 優先日 平7(1995)2月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平7-274127

(32) 優先日 平7(1995)10月23日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 稲本 忠喜

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 小池 祥司

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 太田 徳也

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 若林 忠

(54) 【発明の名称】 画像形成方法、画像形成材料及び記録物

## (57) 【要約】

【課題】 陶器、磁器、石器、等のセラミック類、ガラス、プラスチック、金属等のインク吸収性のない基材上に耐候性、耐傷性、耐マーカ性良好なカビ発生のない、鮮明で高濃度の原画に忠実な画像を形成する方法、それ用の画像形成材料及び該方法による記録物の提供。

【解決手段】 インクを用い被記録媒体に画像を形成する方法の、分散染料を含むインクを所定の情報に応じた液滴にて噴出しインク吸収性の被記録媒体に画像を形成する工程、分散染料を受容する受容層を有するインク非吸収性基材上に被記録媒体を密着、加熱して分散染料を受容層に分散する工程、及び被記録媒体を基材から剥離する工程、を含み且つ受容層が J I S K 5 4 0 0 による鉛筆引っかき試験における鉛筆硬度が H 以上の樹脂を含有せしめる画像形成方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 インクを用い基材に画像を形成する方法において、分散染料を含有するインクを所定の情報に応じた液滴にして噴出することによりインク吸収性の転写シートに画像を形成する工程、前記分散染料を受容する受容層を有するインク非吸収性基材の上に前記転写シートを密着、加熱することにより分散染料を受容層に分散する工程、及び転写シートを基材から剥離する工程、を含み且つ前記受容層が、JISK5400による鉛筆引っかかり試験における鉛筆硬度がH以上の樹脂を含んでなることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 前記受容層が、前記加熱する工程によりJISK5400による鉛筆引っかかり試験における鉛筆硬度がH以上となる樹脂を含む、請求項1記載の画像形成方法。

【請求項3】 インクを用いて基材に画像を形成する方法において、分散染料を含有するインクを所定の情報に応じた液滴として噴出させることによりインク吸収性の転写シートに画像形成する工程、前記分散染料を受容し鉛筆硬度がH以上の受容層を有するインク非吸収性基材の上に転写シートを密着、加熱することにより分散染料を受容層に転写拡散する工程、及び該転写シートを基材から剥離する工程、より得られる画像形成物の、前記受容層の少なくとも一部に実質的に透明な樹脂をオーバーコート後、硬化させることを特徴とする画像形成方法。

【請求項4】 前記画像形成物の受容層に表面処理を施した後、該受容層の少なくとも一部に実質的に透明な樹脂をオーバーコートし硬化させる、請求項3記載の画像形成方法。

【請求項5】 前記樹脂が、ポリイソシアネート化合物と分子内に活性水素を有する化合物の反応生成物である、請求項1又は2記載の画像形成方法。

【請求項6】 前記樹脂が、ポリイソシアネート化合物とポリヒドロキシ化合物或いはアミノ基含有化合物との反応生成物である、請求項5記載の画像形成方法。

【請求項7】 前記受容層が、シランカップリング剤を0.1～30重量%含有する、請求項1又は2記載の画像形成方法。

【請求項8】 前記分散染料を含有するインクを所定の情報に応じた液滴にして噴出する手段が、インクジェット記録法である、請求項1ないし4の何れかに記載の画像形成方法。

【請求項9】 前記インクジェット記録法が、熱エネルギーを作用させ液滴を形成するタイプである、請求項8記載の画像形成方法。

【請求項10】 前記転写シートが紙である、請求項1ないし4の何れかに記載の画像形成方法。

【請求項11】 前記インクが液状インクであり、該液状インクが水系インクである、請求項1ないし4の何れかに記載の画像形成方法。

【請求項12】 陶磁器、ガラス、セラミック、金属から選ばれる基材上に、JISK5400による鉛筆引っかかり試験における鉛筆硬度がH以上の樹脂を含む受容層を有することを特徴とする画像形成材料。

【請求項13】 前記樹脂がポリイソシアネート化合物と分子内に活性水素を有する化合物の反応生成物である、請求項12記載の画像形成材料。

【請求項14】 前記樹脂が、ポリイソシアネート化合物とポリヒドロキシ化合物或いはアミノ基含有化合物との反応生成物である、請求項12記載の画像形成材料。

【請求項15】 前記受容層が、シランカップリング剤を0.1～30重量%含有する、請求項12記載の画像形成材料。

【請求項16】 陶磁器、ガラス、セラミック、金属から選ばれる基材上にJISK5400による鉛筆引っかかり試験における鉛筆硬度がH以上の樹脂を含む受容層を有し、該受容層に分散染料による画像が形成されてなることを特徴とする記録物。

【請求項17】 前記樹脂が、ポリイソシアネート化合物と分子内に活性水素を有する化合物の反応生成物である、請求項16記載の記録物。

【請求項18】 前記樹脂が、ポリイソシアネート化合物とポリヒドロキシ化合物或いはアミノ基含有化合物との反応生成物である、請求項16記載の記録物。

【請求項19】 前記受容層が、シランカップリング剤を0.1～30重量%含有する、請求項16記載の記録物。

【請求項20】 前記オーバーコートする樹脂の硬化物鉛筆引っかかり試験(JISK5400)における鉛筆硬度が2H以上である、請求項3記載の画像形成方法。

【請求項21】 前記オーバーコートする樹脂の透明性における塗布前後の光学濃度(O. D.)の上昇が、0.5以下である、請求項3記載の画像形成方法。

【請求項22】 前記オーバーコートする樹脂の層の厚みが0.1～50μmの範囲にある、請求項3記載の画像形成方法。

【請求項23】 前記オーバーコート層の硬化方法が、加熱による方法である、請求項3記載の画像形成方法。

【請求項24】 前記オーバーコート層の硬化加熱温度が分散染料を受容層に転写拡散するために加熱する温度より低い、請求項20記載の画像形成方法。

【請求項25】 前記オーバーコート層の硬化方法が、活性エネルギー線の照射による方法である、請求項3記載の画像形成方法。

【請求項26】 前記オーバーコート層が、紫外線吸収剤、紫外線遮断剤、防かび剤から選ばれる添加剤を含有する、請求項3記載の画像形成方法。

【請求項27】 前記画像形成物の受容層の表面処理が、酸素プラズマによる処理である、請求項4記載の画像形成方法。

【請求項28】 前記画像形成物の受容層の表面処理が、酸素含有気体中に紫外線を照射して発生するオゾンによる処理である、請求項4記載の画像形成方法。

【請求項29】 前記オーバーコートする樹脂の硬化物の鉛筆引っかき試験(JISK5400)における鉛筆硬度が2H以上である、請求項4記載の画像形成方法。

【請求項30】 前記オーバーコートする樹脂の透明性における塗布前後の光学濃度(O. D.)の低下が、0.5以下である、請求項4記載の画像形成方法。

【請求項31】 前記オーバーコートする樹脂の硬化層の厚みが、0.1～50μmの範囲である、請求項4記載の画像形成方法。

【請求項32】 前記オーバーコート層の硬化方法が、加熱による方法である、請求項4記載の画像形成方法。

【請求項33】 前記オーバーコート層の硬化の加熱温度が、分散染料を受容層に転写拡散するために加熱する温度より低い、請求項29記載の画像形成方法。

【請求項34】 前記オーバーコートの硬化方法が、活性エネルギー線の照射による方法である、請求項4記載の画像形成方法。

【請求項35】 前記オーバーコート層が、紫外線吸収剤、紫外線遮断剤から選ばれる添加剤を含有する請求項4記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、陶磁器、ガラス、セラミック、金属等、耐熱性を有するが液状インク吸収性は有しない基材(被記録媒体)に画像を形成する方法、画像形成材料及びそれにより得られる記録物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、陶磁器、ガラス、セラミック、金属等、耐熱性を有するが、液状インク成分の吸収性が無い基材に画像を形成する方法として、直接これらの基材に印刷を行うダイレクトプリント方法と、予め画像が描かれた合成樹脂フィルムを接着する方法とがある。

【0003】前者は印刷方法として一般に、グラビア印刷やオフセット印刷により行われているが、これらの印刷機は高価であり、絵柄により印刷版を作成しなければならず少量の印刷には適しているとは言い難い。また、一部では、インクジェット記録法により、印刷版を作成することなく直接基材に画像を形成する方法も、実施されているが、用途としては、製品のロット番号等簡単な文字等の、印刷で色も単色に限られているのが実状である。また、直接素材に印刷するため、画像の耐引っかき性、耐摩耗性が充分でない。また後者の画像形成フィルムを接着する方法においては、画像形成フィルムと基材の接着が問題で、剥離等の問題が発生することが多々ある。

【0004】これらの問題を解決する方法として、予め

基材に合成樹脂皮膜を形成し、その合成樹脂皮膜上に昇華染料を含有する画像が形成された転写シートを重ね合わせ加熱して合成樹脂皮膜中に分散染料のみを転写させ、画像を形成する方法が特公昭47-51734号公報に開示されている。また、記録シート上に画像を形成する方法として、インクジェット記録法を用いることが特公昭60-8959号公報に開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】然しながら、これらに開示された内容には、基材に形成する樹脂皮膜について耐引っかき性等の強度のある材料が、どのような樹脂であるかについて、具体的に述べられていない。

【0006】また、分散染料を受容する受容層の具体例としては、特開昭52-5843号公報、特開平5-309956号公報、同6-143792号公報に開示されている。然し特開昭52-5843号公報では、基材が繊維を対象としているため、仕上がった繊維の手触りを変えないということに主眼が置かれているので、耐引っかき性等機械的強度のある受容層は得られない。特開平5-309956号公報、同6-143792号公報には、形成された画像の乱れの原因となる色々な汚染に対して耐性のあるポリエステル樹脂組成物が開示されている。これらの樹脂は、昇華転写受像紙の受容層としては優れていると思われる。

【0007】転写受像紙は、昇華転写方式、溶融転写方式等の記録方式に用いられ、記録スピードが重要視されるため、昇華染料は、昇華温度の低いものが用いられる。然し、陶磁器、ガラス、セラミック、金属等耐熱性のある基材において、転写シートに形成した分散染料の画像を転写する場合では、転写シートの画像に対応して、鮮明で且つ高濃度な画像を受容層に転写するには、できる限り高い温度での転写が分散染料の分散が効果的に行われるため望ましいのであるが、このような条件で転写を行った場合、受容層が軟化して転写シートの跡が凹凸として残ったり、最悪の場合、転写シートが剥離しないという事態が発生することがある。

【0008】そこで本発明は、かかる従来の問題に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、上記の問題点を解消し、陶器、磁器、石器、等のセラミック類、ガラス、プラスチック、金属等のインク吸収性を有しない基材上に耐候性、耐傷性、耐マーカ性良好で、カビの発生のない、鮮明で高濃度の原画に忠実な画像を形成する方法、それに使用する画像形成材料及び該方法により得られる記録物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、以下に示す本発明によって達成される。即ち本発明は、インクを用いて基材に画像を形成する方法において、分散染料を含有するインクを所定の情報に応じた液滴にして噴出することによりインク吸収性の転写シートに画像を形成す

る工程、前記分散染料を受容する受容層を有すインク非吸収性基材の上に前記転写シートを密着、加熱することにより分散染料を受容層に分散する工程、及び転写シートを基材から剥離する工程、を含み且つ前記受容層が、JISK5400による鉛筆引っかかり試験における鉛筆硬度がH以上の樹脂を含んでなることを特徴とする画像形成方法を開示するものである。

【0010】また前記受容層が、前記加熱する工程によりJISK5400による鉛筆引っかかり試験における鉛筆硬度がH以上となる樹脂を含むことを特徴とする方法

である。  
【0011】更に本発明は、インクを用いて基材に画像を形成する方法において、分散染料を含有するインクを所定の情報に応じた液滴として噴出させることによりインク吸収性の転写シートに画像形成する工程、前記分散染料を受容し鉛筆硬度がH以上の受容層を有するインク非吸収性基材の上に転写シートを密着、加熱することにより分散染料を受容層に転写拡散する工程、及び転写シートを基材から剥離する工程、より得られる画像形成物の、前記受容層の少なくとも一部に実質的に透明な樹脂をオーバーコート後、硬化させることを特徴とする画像形成方法を開示するものである。

【0012】また前記画像形成物の受容層に表面処理を施した後、該受容層の少なくとも一部に実質的に透明な樹脂をオーバーコートし硬化させることを特徴とする方法である。

【0013】更に本発明は、陶磁器、ガラス、セラミック、金属から選ばれる基材上に、JISK5400による鉛筆引っかかり試験における鉛筆硬度がH以上の樹脂を含む受容層を有することを特徴とする画像形成材料を開示するものであり、また前記受容層に、分散染料による画像が形成されてなることを特徴とする記録物をも開示するものである。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明における鉛筆硬度H以上の樹脂を受容層に用いることにより、陶磁器、ガラス、セラミック、金属等、耐熱性を有するがインク吸収性のない基材に対して、耐引っかかり性に優れ、画像耐久性に優れた記録物が得られる。また、高温の転写が可能なので転写時に転写シートの熱圧着による跡が残ったり転写シートの剥離不良がなく、美しい記録物が得られ、また、鮮明で且つ高濃度な画像が得られる。

【0015】以下本発明の好ましい実施様態を具体的に説明する。本発明で使用する分散染料とは、それ自体公知の材料であり、繊維の染色において広く使用されている水不溶性のアゾ系、アントラキノン系その他の染料である。これらの分散染料は、その構造中にスルホン酸基やカルボキシル基の如き水溶性の基を有さず、且つ分子量がある程度の範囲に入り、水中分散体として繊維或いは織布に適用した後或いは適用中に80～250℃の温

度により主としてポリエステル、アセテートの如き合成繊維に染色するものである。

【0016】本発明においては、従来公知の分散染料は何れも使用することができ、本発明において好ましい分散染料としては、C. I. ディスパーズイエロー5, 42, 56, 64, 76, 79, 83, 100, 124, 140, 160, 162, 163, 164, 165, 186, 192, 224; C. I. ディスパーズオレンジ13, 29, 30, 31, 33, 43, 49, 50, 55, 61, 73, 78, 119; C. I. ディスパーズレッド43, 54, 56, 72, 73, 76, 88, 91, 92, 93, 103, 111, 113, 126, 127, 128, 135, 143, 145, 152, 153, 154, 164, 181, 188, 189, 192, 203, 205, 206, 207, 221, 224, 225, 227, 257, 258, 288, 296; C. I. ディスパーズバイオレット27, 35, 38, 46, 52, 56; C. I. ディスパーズブラウン1, 9; C. I. ディスパーズブルー54, 60, 73, 87, 94, 113, 128, 139, 142, 143, 146, 148, 149, 158, 167, 176, 183, 186, 187, 197, 198, 201, 205, 207, 211, 214, 224, 225, 257, 259, 267, 268, 270, 301; カヤセレンレッドE-GL、カヤセレンブルーE-TB等が挙げられる。

【0017】上記の如き従来公知の分散染料の中で本発明の画像形成方法において特に好適に用いられる分散染料は、比較的分子量が大で、約180℃以上で効果的に昇華転写するものである。

【0018】これは、高温で転写することにより、鮮明で、高濃度の画像が得られるためである。また、2色以上の多色プリントを行う場合には、転写時の発色を揃えるため、全ての分散染料について、上記の如き転写温度の範囲に入るように選択して使用することが、好ましい。

【0019】分散染料が効果的に昇華転写する温度の測定は、T. G., D. T. A., D. S. C. 等の分析手段もしくはJISL0879で定められた方法により行うことができ、上記の好ましい分散染料の選定は当業者により容易に達成することができる。

【0020】本発明において、上記の如き分散染料の分散又は溶解させる媒体としては、従来の一般的染色における媒体、従来のインクジェット記録用インクの媒体に使用されている媒体は何れも使用でき、例えば、水及び／又は水溶性の有機溶剤が好ましいものであり、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1～4のア

ルキルアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン、又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。

【0021】上記の如き媒体は単独でも混合物としても使用できるが、最も好ましい溶媒組成は、水と1種類以上の水性有機溶剤よりなり、該水性有機溶剤が少なくとも1種の水溶性高沸点有機溶剤、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、等の多価アルコールを含有するものである。これらの媒体の使用量は、インク組成を調製したときに、前記の分散染料の含有量が約0. 1～15重量%になる量である。

【0022】本発明で使用するインク組成物は上記の通りであるが、その他従来公知の各種の分散剤、界面活性剤、粘度調整剤を必要に応じて添加することができる。

【0023】必要に応じて添加し得る分散剤或いは界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系分散剤もしくは界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン型分散剤或いは界面活性剤が重要である。

【0024】粘度調整剤としてはカルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アラビアゴム、スターチ等の主として水溶性の天然或いは合成高分子が好ましく、これらの粘度調整剤を使用して、或いは使用せずに、本発明で使用するインク組成物の粘度は50cps以下、好ましくは1～10cpsとする。

【0025】またインクを帯電するタイプのインクジェ

ット記録方法に使用されるインクを調合するためには、塩化リチウム、塩化アンモニウム、塩化ナトリウム等の無機塩類の比抵抗調整剤が添加される。

【0026】なお、熱エネルギー的作用によってインクを吐出させるタイプのインクジェット方式に適用する場合には、熱的な物性値（例えば、比熱、熱膨張係数、熱伝導率等）が調整されることもある。また、上記3種の添加剤以外についても必要に応じて、例えば消泡剤、浸透剤、防かび剤、pH調整剤等を適宜添加することができる。

【0027】本発明で使用するインクジェット記録用インク組成物は、上記の如き成分を混合し、従来公知の磨砕手段、例えば、ボールミル、サンドミル、スピードラインミル等により混合磨砕処理し、必要に応じて媒体で濃度を調整し、且つpHを最終的に4～10として得るのが一般的であり、分散染料の粒子径を通常は30μm以下、好ましくは20μm以下程度とする。粒子径が大きすぎるとインクジェット記録時にノズルに目詰まり等の問題が生じたり、また、媒体として分散染料を溶解するような媒体を選択したときは、加熱等単なる溶解作用のみで本発明で使用するインク組成物を得ることができない。

【0028】本発明では、画像形成方法としてインクジェット記録法を用いる。インクジェット記録法を用いることにより高価なプリント装置が不要となり、印刷版も不要となる。そのため、より安価な画像記録物を提供でき、また製品納期も極めて短くて済むという利点が生じる。

【0029】本発明に用いることのできるインクジェット記録法としては、前記インク組成物を所定の情報に応じた液滴にして、噴出することにより、記録シート上に画像を形成して得る方式であれば、いかなる方式でもよく、それらの方式の代表的なものは、例えば、IEEE Transactions on Industry Applications Vol. JA-13, No. 1（1977年2, 3月号）、日経エレクトロニクス305号（1982年12月6日号）に記載されている。これらに記載の方法は、本発明で使用するインクジェット記録方法に好適なものである。

【0030】そのいくつかを説明すると、まず、静電吸引方式があり、この方式ではノズルとノズルの数mm前方においた加速電極との間に強電界を与えて、ノズルよりインクを粒子化して次々に引き出し、引き出したインク組成物が偏向電極間を飛翔する間に情報信号を偏向電極に与えて記憶する方式と、インク粒子を偏向することなく、情報信号に対してインク粒子を噴出する方式とがあり、何れも本発明で使用するインクジェット記録方法への適用に有効である。

【0031】第2の方法としては、小型ポンプでインクに高圧を加え、ノズルを水晶振動子等で機械的に振動させることにより、強制的に微小インク粒子を噴出する方

10

20

30

40

50

式であり、噴出されたインク粒子は噴射と同時に、情報信号に応じて帯電される。帯電したインク粒子は偏向電極板間を通過する際、帯電量に応じて偏向される。この方式を利用した別の方式としてはマイクロドットインクジェット方式と称される方式もあり、この方式では、インク圧力、励振条件をある範囲の適性値に保ち、ノズル先端より大小二種類のインク液滴を発生し、この小液滴のみを記録により利用するものである。この方式の特徴は、従来並の太いノズル口径でも微小液滴群を得ることができる。

【0032】第3の方式としてはピエゾ素子方式があり、この方式では、インクに加える圧力手段として、他の方式の如くポンプのような機械的手段でなく、ピエゾ素子を利用する。ピエゾ素子に電気信号を加えて機械的変位を生じさせることにより、インクに圧力を加え、ノズルより噴出させる方式である。また、本発明に用いるインクジェット記録方式は、特開昭54-59936号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式も有効に使用することができる。

【0033】次に、本発明ではインクジェット記録法により噴出された分散染料を含有する液状インクを、インク吸収性の転写シート上に受け、一時的に画像を形成し、その後基材上の受容層にこの転写シートを密着、加熱し、画像を転写する。これにより、受容層を有する基材上に直接、インクジェット法で画像を形成した後、加熱を行い、受容層中に染料を拡散させることにより発生する以下の不都合を回避することができる。

【0034】まず第1に、基材としてインク非吸収性のものを用いるために、たとえ受容層を設けたとしてもインク吸収容量が充分ではなく、受容層上に形成された液滴同士が互いに凝集し合い、綺麗な画像が形成できない。これは、2色以上のインクを用いて画像を形成した場合、発色の不良や多色間の境界における滲みが発生し、特に深刻な問題となる。第2に染料を加熱拡散した後受容層表面に残った余分の分散染料を洗浄除去する必要がある。

【0035】ここで用いる転写シートとしては、インクジェット記録法で一般に使用しているものが使える。最も一般的には、普通紙と呼ばれ、セルロースを主体成分として含むものを挙げることができる。光沢紙、OHP等、インクの吸収性を調整するためのコート層が設けられたものも使用できるが、転写時の加熱によりコート層が基材に接着してきたり、分散染料の基材への転写が悪かったりするものがあるので使用に際しては、充分注意する必要がある。

【0036】次に、本発明の特徴である受容層について述べる。本発明では、JISK5400による鉛筆引っかき試験における鉛筆硬度がH以上の樹脂を用いて受容

層を形成する。このような樹脂であれば、熱圧着転写時において、転写シートの押し跡が残ったり、受容層と転写シートが接着し、剥離不能となることがない。また、得られた記録物の通常の使用下における耐傷性、耐汚染性、画像堅牢性は充分満足のいくものが得られる。

【0037】また、本発明における受容層としては、転写工程での加熱により何らかの反応が進行することで鉛筆硬度がH以上になる樹脂も含まれる。ここで、転写工程での加熱とは、転写シートと受容層が密着した状態での昇温加熱はもちろん、転写シートを密着させる直前の基材の予備的な加熱をも含むものである。

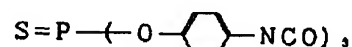
【0038】このような受容層を構成する材料の好ましい具体例としては、アゼライン酸、クロレンジン酸、コハク酸、トリメリット酸、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸等の多塩基酸と $\alpha$ -メチルグルコシド、ジペンタエリスリトール、グリセロール、グリコール類、トリメチロールメタン、トリメチロールプロパン、トリペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコールと脂肪酸とから得られるアルキド樹脂；アルキド樹脂とシロキサンのようなシリコン中間体とを共重合させて得られるシリコンアルキド樹脂；ホルムアルデヒドと尿素やメラミンとの反応により得られる尿素ホルムアルデヒドやメラミンホルムアルデヒドレジン等のアミノ樹脂；アミノ樹脂、フェノール樹脂、アミン、ポリアミド、イソシアネート等により架橋されたエポキシ樹脂；飽和もしくは不飽和ポリエステル樹脂；シリコーン樹脂；ウレタン樹脂；ポリアミド樹脂；ポリイミド樹脂；フッ素樹脂；等が挙げられる。またアクリル酸又はメタクリル酸エステル類を重合又は共重合により得られるアクリル樹脂等も利用できる。また、これらの樹脂の混合物や反応物も含まれる。

【0039】これらの樹脂の中でも、受容層の硬度が高いことと転写後の画像濃度が高いという点から、特に好ましい樹脂としては、イソシアネート化合物と、分子内に活性水素を有する化合物、例えばポリヒドロキシ化合物或いはアミノ基含有化合物との反応生成物であるウレタン樹脂が挙げられる。

【0040】イソシアネート化合物の具体例としては、芳香族系として、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、メタフェニルジイソシアネート、パラフェニルジイソシアネート、2-クロロ-1, 4-フェニルジイソシアネート、1-クロロ-2, 4-フェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、

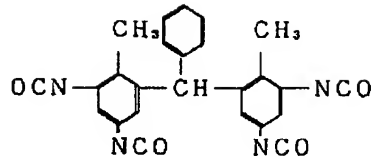
【0041】

【化1】



【0042】

【化2】



が挙げられる。

【0043】また脂肪族或いは脂環族ポリイソシアネートとして、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレントリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が挙げられる。またこれらイソシアネートの変性体、誘導体も好適に使用することができる。

【0044】ポリヒドロキシ化合物としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、フェノール樹脂ポリオール、エポキシポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオール、カーボネートポリオール等が挙げられる。

【0045】アミノ基含有化合物としては、1級、2級のジアミン類或いはポリアミン類が好適に使用できる。その具体例としては、ジフェニルメタンジアミン構造を有するものとして3, 3'-ジアミノジフェニルメタン等が挙げられる。

【0046】これらの反応生成物は、一般に無色透明であり、鉛筆硬度もH以上のものが得易く、また転写後の画像濃度が高いため、本発明で使用する受容層の材料として特に好適である。

【0047】受容層には、必要に応じて、シランカップリング剤を添加することもでき、それにより基材と受容層との密着性を向上させることができる。またイソシアネート化合物を用いる系では、シランカップリング剤を添加することにより、加水分解することにより水分を減らすことができ、これにより生成したヒドロキシル基はイソシアネートと反応し、より機械的強度が高い受容層が形成できる。

【0048】シランカップリング剤の使用量は、樹脂全量に対して0.1～30重量%の範囲が好ましく、上記上限を越える量を使用すると受容層が脆くなったり、基材との密着性が低下し易くなる。

【0049】シランカップリング剤の好ましい具体例としては、β-(3, 4-エポキシクロヘキシル)-エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げ

られる。

【0050】本発明では、昇華熱転写記録等で一般的に用いられる飽和ポリエステル樹脂で、鉛筆硬度がHに至らない樹脂は昇華熱転写記録等で用いられる転写温度の低い分散染料では良好な画像転写性を示すが、本発明のように転写温度の高い分散染料を用いた場合、受容層からの転写シートの剥離がうまくいかないという不都合が生じるので利用できない。

【0051】以上のような樹脂を基材の上に塗布する方法としては、熱可塑性の樹脂であれば、高温で熔融状態にし、直接塗布してもよいが、一般的には塗布する樹脂の未反応物、或いはその溶剤希釈液、エマルジョン或いはコロイド状態にした溶液をスプレーコート、浸漬、ワイヤーバーコート、アプリケーションコート、スピニングコート、ロールコート、電着コート、刷毛塗り等の方法により塗布し溶剤を乾燥除去し、必要であれば硬化反応を行い、受容層とすることができる。

【0052】イソシアネート化合物を用いる場合、溶剤の乾燥除去及び加熱硬化反応は、2段階で行うのが好ましい。つまり比較的低温の第1の加熱により、溶剤分と共に不純物として含まれる水分を除去した後、高温の第2の加熱により反応を完結させる。特にスプレーで塗布した場合、塗布の際の急激な溶剤分の気化により温度が低下して空気中の水分を取り込み、反応に悪影響を及ぼすことがあるので、この2段階の加熱は特に有効である。第1の加熱の条件としては、100℃以下で5分～2時間であり、第2の加熱の条件としては、100～250℃で5分～3時間である。

【0053】次に転写シートから受容層に分散染料を転写する工程について述べる。この工程で第一に重要なことは、転写シートと受容層の表面の間で緊密な密着状態を保つことである。通常、パネや高圧エアー等の圧力源を利用し、0.1～5Kg/cm<sup>2</sup>程度の圧力で密着する。

【0054】加熱については、処理時間の短縮、均一な温度分布を得る目的で基材を予め予熱しておくことは有効である。そして、最終的には転写シートと受容層が密着状態で150～250℃の温度で数秒～数分間保持する。この条件は基材の耐熱性、分散染料の昇華性、受容層の耐熱性を考え、上記した条件の範囲で適宜決定する。転写温度が低かったり、転写時間が短かったりすると、転写シートから受容層への分散染料の転写が充分に行われず、色の薄い画像しか得られない。逆に転写温度を必要以上に高くしたり、転写時間を必要以上長くしたりするのは、分散染料が分解したり、分散染料が受容層以外へ揮散してしまい、色褪せた画像しか得られない。以上のような転写工程の後に、加熱、加圧を終了し、転写シートを受容層面から剥離する。

【0055】本発明において、上記した特定の受容層を用いることにより、転写シートの剥離を容易に行うこと



とにより生ずるオゾンでの処理が特に好適である。

【００６１】本発明の更に好ましい様態は、オーバーコート層に紫外線吸収剤或いは／及び紫外線遮断剤を含有するものである。これにより画像を形成する染料の耐光性が向上し受容層及びオーバーコート層自体の黄変劣化性が抑制され画像の長期安定性が得られる。

【００５７】以上のような樹脂を受容層の上に塗布する方法としては、一般的には塗布する樹脂の未反応物、或いはその溶剤希釈液、エマルジョン或いはコロイド状態にしたものをスプレコート、カーテンコート、浸漬、ワイヤーバーコート、アプリーケーターコート、スピスコート、ロールコート、電着コート、刷毛塗り等の方法により塗布し溶剤を乾燥除去し、必要であれば硬化反応を行い、オーバーコート層とすることができるとは。

【００６３】本発明で、このような紫外線吸収剤をオーバーコート層中に添加する場合にはオーバーコート層を形成する材料の重量の０．１～１０％の範囲で使用するのが好ましい。紫外線吸収剤の使用量が上記範囲未満であると、画像の耐光性の向上効果が充分でなく、また、上記範囲を越える使用量では、過剰に添加した効果が得られないだけでなく、オーバーコート層の成膜性や特性等に悪影響を及ぼすので好ましくない。

【0064】本発明において使用する紫外線吸収剤としては、例えば、サリシレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、アクリロニトリル系、ヒンダードアミン系、金属錯塩系等の従来の公知のものは何れも使用できる。

**【0065】**好ましいものの例としては、フェニルサリシレート、*p*-*t*-ブチルフエニルサリシレート、*p*-オクチルフエニルサリシレート、2-ヒドロキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン・トリヒドレート、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクタデシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、2-ヒドロキシ-4-デシルオキシベンゾフェノン、2, 2'-ージヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ージヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、ソジウム-2, 2'-ージヒドロキシ4, 4'-ジメトキシ-5-スルホベンゾフェノン、5-クロール-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフエニル)-5-クロールベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ3'-*t*-ブチル-5'-プロピオン酸オクチルフエニル)-5-クロールベンゾトリアゾール、(5'-プロピオン酸オクチルフエニル)-5-クロールベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフエニル)

【0059】オーバーコート層の厚さが上記した範囲を越えても、特性上のメリットはほとんどなく、不経済的であるし、場合によってはオーバーコート層の硬化時の収縮により剥がれやひび割れ等が生じることもあり好ましくない。

【００６０】オーバーコート層を塗布する際に、下地の受容層との相性によっては、はじきが生じることがある。これを防止するために、オーバーコートの前に、受容層表面を処理して、はじきをなくすことも本発明の場合有効である。この処理の具体例としては、酸素プラズマによる処理や、酸素含有気体中で紫外線照射を行うこ



ル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ3', 5-ジ-*t*-ブチルフェニル) ベンゾチリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ3', 5-ジ-*t*-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5-ジ-*t*-アミルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ジ(2, 2-ジメチルベンゼン)-フェニル]-2Hベンゾトリアゾール、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、ニッケルビス(オクチルフェニル)サルファイド、[2, 2'-チオビス(4-*t*-オクチルフェノラート)]-*n*-ブチルアミンニッケル、ポリエチレングリコールの3-[3-(2H-ベンゾトリアゾール)-2-イル-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオン酸モノ及びジエステル、ニッケルコンプレックス-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-リン酸モノエチレート、ニッケルジブチルジチオカーバメート、レゾルシノールモノベンゾエート、ヘキサメチルホスホリルトリアミド、2, 4, 5-トリヒドロキシブチルフェノン、ジ-*p*-オクチルフェニルテレフタレート、ジ-*p*-*n*-ノリルフェニルイソフタレート、また、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6-テトラメチル-4-ピペリジン)、等のヒンダードアミン、及び他のモノマーと共重合ポリマー中に導入されるものとして、2-オキシ-4-(2-オキシ-3-メタクリルオキシ)プロポキシベンゾフェノン、ジフェニルメチレンシアン酢酸エチル、等が挙げられる。

【0066】また、本発明において使用する紫外線遮断剤とは、紫外線領域の波長の光を遮断するもので、紫外線による記録画像の変退色を抑制する作用を有するものである。

【0067】本発明で、このような紫外線遮断剤をオーバーコート層中に添加する場合にはオーバーコート層を形成する材料の重量の0.1~30%の範囲で使用するのが好ましい。紫外線遮断剤の使用量が上記範囲未満であると、画像の耐光性の向上効果が充分でなく、また上記範囲を越える使用量では、過剰に添加した効果が得られないだけでなく、不透明性が増し画像の鑑賞に支障が

(インク組成物A)

分散染料(C. I. ディスパーズイエロー76)	5部
アニオン系界面活性剤	4部
(商品名、イオネットD-2、三洋化成工業社製)	
ジエチレングリコール	15部
トリエチレングリコールモノメチルエーテル	10部
水	70部

上記全成分をアルミナ製ボールミルにて約36時間分散

出てくる。また、オーバーコート層の成膜性や特性等に悪影響を及ぼすこともあるので好ましくない。本発明で使用し得る紫外線遮断剤としてはシリカ、タルク、マイカ、酸化セリウム等が挙げられる。

【0068】また、本発明において好ましく使用する防かび剤としては、従来公知の防かび剤は何れも使用できるものであり、このような防かび剤をオーバーコート層に添加する場合、オーバーコート層の重量の0.01~10重量%を占めるのが好適である。

【0069】使用量が0.01重量%未満では防かび剤の効果が不充分であり、また10重量%を越える量を使用しても、使用量に応じて防かび性が向上するものではないので好ましくない。

【0070】また菌類の種類によっては、防かび剤の効果が異なるため、2種類以上の防かび剤を上記範囲を越えない程度に使用することも有効である。このような防かび剤として好ましいものとしては、例えば、安息香酸、ソルビン酸及びその塩、パラオキシ安息香酸エステル、ジヒドロキシ酢酸、プロピオン酸、それらの塩類及びジフェニル、*o*-フェニルフェノール、銅-8-キノリレート、PCP、PCP-Na、*p*-クロロ-*m*-キシレンオール、ジヒドロエチルアミンペンタクロロフェノール、4-クロロ-2-フェニルフェノール、*N*-(トリクロロメチルチオ)フタラミド、*N*, *N*-ジメチル*N'*フェニル(*N'*-フルオロジクロロメチルチオ)スルファミド、*N*-(トリクロロメチルチオ)-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカーボキシミド、2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリル、ビス(トリ-*n*-ブチルスズ)オキシド、トリブチロスズラウエート、10, 10'-オキシビスフェノキシアルシン、チアベンタゾール等が挙げられる。

【0071】オーバーコート層の硬化方法としては、熱硬化、活性エネルギー線照射等が挙げられる。何れの場合でも硬化反応における温度は、余り高すぎると昇華性染料の画像に悪影響を与えるので、転写時の加熱温度より低温で行うことが必要である。

【0072】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【実施例1】インク組成物A~Dとして、以下の成分を調製した。なお、文中、部とあるのは重量基準である。

した後、水酸化リチウムにてpHを7.6に調整し、更

にホモジナイザーで2時間分散を行い、その後、遠心分離にて粗大粒子を除去して、水性インク組成物Aを得

た。

【0073】

(インク組成物B)

分散染料 (C. I. ディスパーズイエロー79)	3部
分散染料 (C. I. ディスパーズブルー60)	3部
アニオン系界面活性剤	5.5部
(商品名: イオネットD-2、三洋化成工業社製)	
エチレングリコール	25部
グリセリン	5部
1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	5部
水	60部

上記各成分よりインク組成物Aと同様の方法にて水性インク組成物Bを得た。

【0074】

(インク組成物C)

分散染料 (C. I. ディスパーズイエロー56)	3部
アニオン系界面活性剤	1.5部
(商品名、ニッコールOPT-100s、日光ケミカル社製)	
ノニオン系界面活性剤	0.2部
(商品名、エマルゲン911、花王石鹼社製)	
イソプロピルアルコール	0.5部
ポリエチレングリコール	5部
水	75部

上記全成分をアルミナ製ボールミルにて約40時間分散した後、水酸化リチウムにてpHを7.4に調整し、更に2時間分散を行い、その後、フルオロポアフィルターFP-500 (商品名、住友電工社製) にて粒径5 $\mu$ m以上の粗大粒子を除去して、水性インク組成物Cを得た。

成物Dを得た。

【0076】上記のインクをBJC-600J (商品名、キャノン (株) 製、バブルジェット方式インクジェットプリンタ) のインクタンクに充填し、PB紙 (商品名、キャノン (株) 製、普通紙) 上に画像を形成し転写シートを作成した。

【0075】(インク組成物D) インク組成物Aの分散染料C. I. ディスパーズイエロー76の代わりに、分散染料C. I. ディスパーズレッド227を使用した以外は、インク組成物Aと全く同様にして、水性インク組

【0077】受容層の材料として以下の組成のものを用いた。

【0078】

セリコールSP-3100	100部
(商品名、帝国インキ製造社製、ウレタン系樹脂)	
セリコール210	13部
(商品名、帝国インキ製造社製、イソシアネート)	
n-ブチル・アセテート	40部
(キシダ化学社製、希釈溶剤)	

この組成物を、110mm角のホワイトタイル表面上にスプレーで噴霧し、乾燥後の樹脂膜厚が約10 $\mu$ mになるようにした、塗布後、90℃で30分、次に150℃で30分間加熱し、溶剤分を除去し、硬化反応を行った。このようにして形成した受容層のJISK5400における鉛筆硬度は、Hであった。

【0079】この受容層塗布タイルに、前記した転写シートの画像形成面を密着させ、圧力0.3kg/cm<sup>2</sup>、温度200℃で6分間処理し、分散染料を転写した。転写処理後、受容層塗布タイルから転写シートを剥

離した。転写シートは容易に剥離し、樹脂表面に押し跡が残ることはなかった。また、画像は、鮮明で、濃度も充分で原画を忠実に再現するものであった。

【0080】このタイルを以下に示す市販の家庭用カビ取り洗浄剤及び防かび剤中に1時間浸漬した後、水洗乾燥し、受容層の膨れ、ひび割れ、剥がれ、白化等の異常の有無、画像の退色等の変化を観察したが、何れも浸漬前と変化がなく、耐薬品性のあることが確認された。

(家庭用カビ取り洗浄剤)

カビキラー: 商品名、ジョンソン社製、アルカリ性 (成

分：次亜塩素酸ナトリウム、水酸化ナトリウム(1%)、界面活性剤)

カビコロジ：商品名、サンデーペイント社製、弱酸性  
(成分：L-乳酸、過酸化水素、界面活性剤、防かび剤)

カビコロジ：商品名、サンデーペイント社製 (成分：植物油、界面活性剤)

これに対してインク単体を、カビキラーに滴下したところ、数分のうちに退色したことから、本発明で形成された画像は、分散染料が受容層内に入り込み、薬品と接触しない状態になっていると考えられる。

【0081】次に、本実施例で形成した画像形成タイルの受容層面内を以下に示すもので約1Kgの荷重をかけて30回擦った。

キムワイブ：商品名、十条キンパリー社製、紙製ワイパー

ベンコット：商品名、旭化成工業社製、綿製ワイパー  
これは、タイルの上に付着した汚れを除去することを想定したもので、実際、バター、御飯粒等をタイルに付着させ、この条件で拭き取ったところ、ほぼ汚れの痕跡を残すことなく拭き取ることができた。また、爪で画像形成タイルの表面を約1Kgの荷重で擦ったが傷は全くつかなかった。

デスモフェン 651-67	162部
(商品名：住友バイエルウレタン社製、分岐ポリエステル)	
スミジュール N75	100部
(商品名：住友バイエルウレタン社製、脂肪族ポリイソシアネート)	
n-ブチル・アセテート	100部
(キシダ化学社製、希釈溶剤)	

以下、実施例1と同様にして転写画像を形成した。このときの受容層の鉛筆硬度はHであった。その結果、実施例1と同様に、転写シートは基材から容易に剥離することができ、樹脂表面に押し跡が残ることはなかった。また、画像は、鮮明で、濃度も充分で原画を忠実に再現するものであった。また、実施例1で行ったのと同様に、耐薬品性、耐傷性を試験したが、実施例1と同様の結果を得た。

【0086】[実施例5] 受容層として、L-40 (商品名：綜研化学社製、くし形ポリマー：幹メチルメタクリレート、枝N-メチロールアクリルアミド) をアルミ板上にスピンナー塗布した。

【0082】[実施例2] 実施例1で使用した受容層形成用組成物の希釈溶剂量を10部とし、基材としてガラスを用い、塗布方法をスピンナー塗布した以外は、実施例1と同様に受容層を形成し、転写画像を形成した。このときの受容層の鉛筆硬度はHであった。転写工程後の、転写シートの剥離は容易に行え、樹脂表面に押し跡が残ることはなかった。また画像は、鮮明で、濃度も充分で原画を忠実に再現するものであった。また、実施例1で行ったのと同様に、耐薬品性、耐傷性を試験したが、実施例1と同様の結果を得た。

【0083】[実施例3] 基材を、アルミナセラミック、アルミ、鋼板に代えたことを除いて実施例2と同様にして転写画像を形成した。その結果、実施例1と同様に、転写シートは基材から容易に剥離することができ、樹脂表面に押し跡が残ることはなかった。また、画像は、鮮明で、濃度も充分で原画を忠実に再現するものであった。また、実施例1で行ったのと同様に耐薬品性、耐傷性を試験したが、実施例1と同様の結果を得た。

【0084】[実施例4] 受容層として、以下の組成の樹脂溶液を調製し、ホワイトタイル上にスプレー塗布した。

【0085】

【0087】乾燥は、160℃で60分行った。受容層の鉛筆硬度は3Hであった。以下、転写圧力0.5Kg/cm<sup>2</sup>、温度を180℃で6分間として処理した以外は実施例1と同様にして転写画像を形成した。その結果、転写シートは基材から容易に剥離することができ、樹脂表面に押し跡が残ることはなかった。また、画像は、鮮明であったが、画像濃度は実施例1~4と比較して低かった。また、実施例1で行ったのと同様に、耐薬品性、耐傷性を試験したが、実施例1と同様の結果を得た。

【0088】[実施例6] 受容層材料として、以下の成分を調製し、ガラス上にスピンナー塗布した。

NKエステル A-TMPT-3EO	30部
(商品名、新中村化学工業社製、アクリルモノマー)	
アロニックス M-315	30部
(商品名、東亜合成化学工業社製、アクリルモノマー)	
ダイヤナール BR-102	40部
(商品名、三菱レーヨン社製、アクリルポリマー)	
パーメックN	2部
(商品名、日本油脂社製、熱硬化剤メチルエチルケトンパーオキシサイド)	
トルエン (希釈溶剤)	100部
メチルエチルケトン (希釈溶剤)	100部

乾燥は、80℃で30分行った後、160℃で60分行った。受容層の鉛筆硬度は5Hであった。以下、実施例1と同様にして転写画像を形成した。その結果、転写シートは基材から容易に剥離することができ、樹脂表面に押し跡が残ることはなかった。また、画像は、鮮明であったが、画像濃度は実施例1～4と比較して低かった。

また、実施例1で行ったのと同様に、耐薬品性、耐傷性を試験したが、実施例1と同様の結果を得た。

【0089】[実施例7] 受容層材料として、以下の成分を調製し、ガラス上にスピナー塗布した。

【0090】

デスモフェン 651-67	140部
(商品名：住友バイエルウレタン社製、分岐ポリエステル)	
デスモジュール CTステープル	100部
(商品名：住友バイエルウレタン社製、ブロックイソシアネート)	
n-ブチル・アセテート	100部
(キシダ化学社製、希釈溶剤)	

乾燥は、60℃で60分行った。受容層の鉛筆硬度はH Bであった、転写は、転写シートを受容層に軽く押し当てて密着させた状態で、200℃で10分間加熱した後、圧力を0.3Kg/cm<sup>2</sup>とし、更に3分間加熱圧着した。以下、実施例1と同様にして転写画像を形成した。転写後の受容層の鉛筆硬度はHであった。その結果、実施例1と同様に、転写シートは基材から容易に剥離することができ、樹脂表面に押し跡が残ることはな

った。また、画像は、鮮明で、濃度も充分で原画を忠実に再現するものであった。また、実施例1で行ったのと同様に耐薬品性、耐傷性を試験したが、実施例1と同様の結果を得た。

【0091】[比較例1] 受容層材料として以下の組成のものを用いた。

【0092】

ベッコライト M-6420	90部
(商品名、大日本インキ化学社製、オイルフリーアルキド樹脂)	
スーパーベッカミンJ820	10部
(商品名、大日本インキ化学社製、ブチル化メラミン樹脂)	
n-ブチル・アセテート	30部
(キシダ化学社製、希釈溶剤)	

この組成物を、110mm角のホワイトタイル表面上にスプレーで噴霧し、乾燥後の樹脂膜厚が約10μmとなるようにした。塗布後、90℃で30分、次に150℃で30分加熱し溶剤分を除去し、硬化反応を行った。JISK5400における受容層の鉛筆硬度は3Bであった。

【0093】この受容層塗布タイルに前記した転写シートの画像形成面を密着させ、圧力0.3Kg/cm<sup>2</sup>、

温度200℃で6分間処理し分散染料を転写した。転写処理後、転写シートをタイルから剥離した。受容層表面は、凹凸が残る光沢の無い面となった。また、キムワイブ、爪を用いた耐傷試験で樹脂表面に容易に傷がついた。

【0094】[比較例2] 受容層の材料として以下の組成のものを用いた。

【0095】

パイロン 20SS (商品名、東洋紡績社製、ポリエステル樹脂)	100部
スーパーベッカミン J820 (商品名、大日本インキ化学社製、ブチル化メラミン樹脂)	10部
n-ブチル・アセテート (キシダ化学社製、希釈溶剤)	30部

この組成物を、110mm角のホワイトタイル表面上にスプレーで噴霧し、乾燥後の樹脂膜厚が約10 $\mu$ mとなるようにした。塗布後、90℃で30分、次に150℃で30分加熱し溶剤分を除去し、硬化反応を行った。JISK5400における受容層の鉛筆硬度は、3Bであった。

【0096】この受容層塗布タイルに前記した転写シー

トの画像形成面を密着させ、圧力0.3Kg/cm<sup>2</sup>、温度200℃で6分間処理し分散染料を転写した。転写処理後、転写シートを基材から剥離しようとしたが、転写シートと受容層が強固に密着し剥離不能であった。

【0097】[比較例3] 受容層の材料として以下の組成のものを用いた。

【0098】

パイロン 20SS (商品名、東洋紡績社製、ポリエステル樹脂)	100部
スミジュール N75 (商品名、住友バイエルウレタン社製、脂肪族ポリイソシアネート)	20部
n-ブチル・アセテート (キシダ化学社製、希釈溶剤)	40部

この組成物を、110mm角のホワイトタイル表面上にスプレーで噴霧し、乾燥後の樹脂膜厚が約10 $\mu$ mとなるようにした。塗布後、90℃で30分、次に150℃で30分加熱し溶剤分を除去し、硬化反応を行った。JISK5400における受容層の鉛筆硬度は、2Bであった。

【0099】この受容層塗布タイルに前記した転写シートの画像形成面を密着させ、圧力0.3Kg/cm<sup>2</sup>、温度200℃で6分間処理し分散染料を転写した。転写

処理後、転写シートを基材から剥離しようとしたが、転写シートと受容層が強固に密着し剥離不能であった。

【0100】[実施例8] 実施例1で得た記録物の表面に紫外線/オゾン洗浄を30秒行なった。洗浄機は岩崎電気(株)製、アイオゾン洗浄機(型番:OC-253)を用いた。更に、以下に示す組成のオーバーコート剤をスプレーで塗布した。

【0101】

ZPP-N-1000 (ホスファゼン系メタアクリレート; 共栄社化学(株))	70部
NKエステル A-9530 (ジペンタエリストールポリアクリレート; 新中村化学工業社)	30部
イルガキュア184 (紫外線硬化剤; 日本チバガイギー社)	5部
チヌビン400 (紫外線吸収剤; 日本チバガイギー社)	3部
チヌビン123 (ヒンダードアミン; 日本チバガイギー社)	2部
セロソルブアセテート (希釈溶剤; キシダ化学社)	200部
プロピオン酸カルシウム (防かび剤; 上野製薬)	0.3部

塗布後は、80℃で30分加熱し乾燥した後、超高压水銀灯で3J/cm<sup>2</sup>の照射を行った。オーバーコート層膜厚としては15 $\mu$ mであった。オーバーコート層のはじきは見られず塗布による不良はなかった。また、画像は鮮明で美しいものであった。このようにして、得られた記録物に対し本発明の目的に充分適合したものであるかどうかを評価した。評価方法及び評価結果は後に示

す。

【0102】[実施例9] 基材として100mm×100mm×1.1mm厚の白板ガラス(7059、コーニング社製)を用いた以外は実施例8同様に記録物を作成した。次に、この記録物の表面に以下に示す条件で酸素プラズマアッシャー処理を行った。即ち、装置は(株)プラズマシステム製を用いたRFパワーを0.5kW、

真空度を1.2 torr、O<sub>2</sub>量を300 sccM、時間を30秒とする条件にて行った。更に以下に示す組成

のオーバーコート剤をスプレーで塗布した。  
【0103】

BR-80 (アクリルポリマー; 三菱レイヨン社)	50部
NKエステル A-9530 (ジベンタエリスリトールポリアクリレート; 新中村化学工業社)	25部
アロニックス M-315 (高硬度アクリルモノマー; 東亜合成化学工業社)	25部
イルガキュア651 (紫外線硬化剤; 日本チバガイギー社)	5部
チヌビン400 (紫外線吸収剤; 日本チバガイギー社)	3部
チヌビン123 (ヒンダードアミン; 日本チバガイギー社)	2部
セロソルブアセテート (希釈溶剤; キシダ化学社)	200部
デヒドロ酢酸ナトリウム (防かび剤; 日本合成化学社)	0.4部

塗布後は、80℃で30分加熱し乾燥した後、超高压水銀灯で3 J/cm<sup>2</sup>の照射を行った。オーバーコート層膜厚としては18 μmであった。

面に以下に示すオーバーコート剤をスプレーにて塗布した。

【0105】

【0104】 [実施例10] 実施例4で得た記録物の表

グラスカHPC7001 (シリカ系樹脂; 日本合成ゴム社)	90部
グラスカ402H (グラスカ硬化剤; 日本合成ゴム社)	10部
セリガードS-3018 (紫外線遮断剤; 日本無機化学社) (グラスカ純分に対して10重量%)	2.2部
デヒドロ酢酸ナトリウム (防かび剤; 日本合成化学社)	0.4部

これを150℃で10分加熱し硬化させた。硬化後の塗布厚を測定すると8 μmであった。

作成し、下記組成のオーバーコート剤をスプレーにより塗布した。

【0106】 [実施例11] 実施例8と同様に記録物を

グラスカHPC7002 (シリカ系樹脂; 日本合成ゴム社)	75部
グラスカ402H (グラスカ硬化剤; 日本合成ゴム社)	25部
チヌビン900 (紫外線吸収剤; 日本チバガイギー社) (グラスカ純分に対して3重量%相当)	0.66部
チヌビン144 (ヒンダードアミン; 日本チバガイギー社)	0.44部
メチルエチルケトン (希釈溶剤; キシダ化学社)	30部
デヒドロ酢酸ナトリウム (防かび剤; 日本合成化学社)	0.4部

これを150℃で10分加熱し硬化させた。硬化後の塗布厚を測定すると7 μmであった。

【0107】 以上の各実施例8~11により得られた記録物を、以下に示す評価方法に従って評価を行った。結果を表1に示す。インクは実施例1と同じものを使用した。

(1) オーバーコート層のはじき: 目視にて観察した。

(2) 鉛筆硬度: JISで推奨されてる塗膜用鉛筆引っかき試験機を用いJISK5400における方法で鉛筆硬度を測定した。判定は表面の傷つきにより評価した。

(3) 画像光学濃度 (C. D.): マクベス濃度計 T

R524を用いてオーバーコート塗布前と塗布後で同じところを測定し差を計算した。

(4) 耐傷性: ポリプロレン製タイル目地ブラシ (アズマ工業 (株)) で表面を約1 kgの荷重で往復30回擦った後、表面の傷について目視により観察した。傷が認められなかったものは「○」、認められたものは「×」とした。

(5) 耐マーカー性: 表面に黒色油性マーカー (パイロット製) でマーキング24時間後にエタノールを含ませたガーゼにて50回拭き取り後、表面の異常を目視にて観察した。塗膜の膨れ、傷つき、マーキングの跡等が見られたものは「×」とし、試験前と全く変化が認められないものを「○」とした。

(6) 耐光性：キセノンアークフェードメータ（アトラスC、35w、内側フィルター；石英、外側フィルター；ホウケイ酸）により、50℃、65%RHの条件下で50時間放置し、赤ベタ部の濃度テスト前の濃度で除したものの百分率を耐光性を表わす値とした。即ち、数値が大きいほど耐光性が良いことを示す。

(7) 画像の汚染性：記録物を30℃、70%RHの

条件下で15日間放置して、かび等の発生により画像観察に支障をきたすものを「×」、汚染のないものを「○」とした。

【0108】以上の結果から総合評価を行った。その結果を表1に示す。

【0109】

【表1】

	実施例			
	8	9	10	11
表面処理	有	←	無	←
はじき	○	○	○	○
鉛筆硬度	8H	4H	4H	7H
耐傷性	○	○	○	○
O. D. 上昇	0.01	0.01	0.1	0.01
耐マーカ性	○	○	○	○
耐光性	90	90	88	89
総合評価	○	○	○	○

【0110】

【発明の効果】本発明によれば、陶磁器、ガラス、セラミック、金属等、液状インクに吸収性のない基材上に、鮮明で、高濃度の原画に忠実な画像を形成できる。また、得られた画像形成物の耐薬品性、耐傷性は充分使用に耐えられるものが得られる。また、転写工程における

20 転写層表面の凹凸がなく、転写紙が密着して剥離不能となるようなトラブルの発生もない。また、得られた画像形成物は耐傷性、耐マーカ性に優れる。しかも、耐光性良好で、カビの発生も抑制され、屋外や湿気の多い場所での使用にも充分に耐える画像形成物を得ることができる。